

3/5/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
 (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0009803036

WPI Acc no: 2000-092598/200008

XRAM Acc no: C2000-026921

XRPX Acc No: N2000-072608

New dialkenylnaphthalene derivatives - with low threshold voltage and lower viscosity

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN)

Inventor: OGAWA S; TAKATSU H; TAKEHARA S

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 11335307	A	19991207	JP 1998144072	A	19980526	200008	B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1998144072 A 19980526

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 11335307	A	JA	8	0	

Alerting Abstract JP A

NOVELTY - Dialkenylnaphthalene derivatives, nematic liquid crystal composition containing the present derivatives and liquid crystal display device made of the present composition are new.

DETAILED DESCRIPTION - Dialkenylnaphthalene derivatives of formula (1) are new. R, R' = H or 1-5C alkyl, when R and / or R' = alkyl, the adjacent double bond(s) take trans (E) or cis (Z) configuration although R = R' = H is preferable; m, n = integer of 2-8, and m<=n, but preferably m = n = 2.

USE - Used for nematic liquid crystal display materials requiring high speed response.

ADVANTAGE - The present dialkenylnaphthalene derivatives can be readily prepared from compounds on the market. The liquid crystal composition excels in such effects as lowering threshold voltage and heightening refractive anisotropy.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: NEW; DERIVATIVE; LOW; THRESHOLD; VOLTAGE; LOWER; VISCOSITY

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
 C 0 7 C 15/58
 C 0 9 K 19/32
 // G 0 2 F 1/13 5 0 0

F I
 C 0 7 C 15/58
 C 0 9 K 19/32
 G 0 2 F 1/13 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-144072

(22)出願日 平成10年(1998)5月26日

(71)出願人 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (72)発明者 小川 真治
 埼玉県大宮市堀崎町1122-2-304
 (72)発明者 竹原 貞夫
 千葉県佐倉市春路2-23-16
 (72)発明者 高津 晴義
 東京都東大和市仲原3-6-27
 (74)代理人 弁理士 高橋 勝利

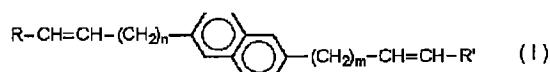
(54)【発明の名称】ジアルケニルナフタレン誘導体

(57)【要約】

【課題】低閾値電圧及び減粘効果に優れた液晶性化合物としてジアルケニルナフタレン誘導体を提供し、さらにこれを用いて高速で低電圧駆動可能な液晶組成物を提供する。

【解決手段】一般式(I)

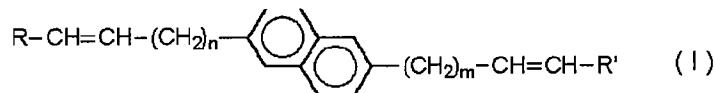
【化1】



(R及びR' : 独立的にH原子又はC数1~5のアルキル、R及びR'がアルキルの場合それに隣接する二重結合はトランス(E)またはシス(Z)配置、m及びnはm≤n、独立的に2~8)の新規化合物、これを用いたネマチック液晶組成物及び液晶表示素子。

【特許請求の範囲】

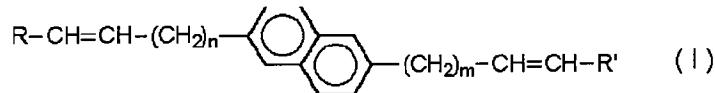
【請求項 1】 一般式 (I)



(式中、R及びR'はそれぞれ独立的に水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、R及び／又はR'がアルキル基の場合、それに隣接する二重結合はトランス(E)又はシス(Z)配置を表し、m及びnはm≤nであってそれぞれ独立的に2～8の整数を表す。)で表されるジアルケニルナフタレン誘導体。

【請求項2】 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子を表すことの請求項1記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

【請求項3】 一般式(I)において、m及びnがそれ



(式中、R及びR'はそれぞれ独立的に水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、R及び／又はR'がアルキル基の場合、それに隣接する二重結合はトランス(E)又はシス(Z)配置を表し、m及びnはm≤nであってそれぞれ独立的に2～8の整数を表す。)で表されるジアルケニルナフタレン誘導体を含有する液晶組成物。

【請求項7】 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子を表し、m及びnがそれぞれ独立的に2～4を表すところの化合物を含有する請求項6記載の液晶組成物。

【請求項8】 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子を表し、m=n=2であるところの化合物を含有する請求項6記載の液晶組成物。

【請求項9】 請求項6、7又は8記載の液晶組成物を用いることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

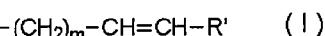
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規液晶性化合物である、ジアルケニルナフタレン誘導体、より詳しくは2-アルケニル-6-アルケニルナフタレン及びそれを含有する液晶組成物に関する。これらは電気光学的液晶表示用、特にネマチック液晶表示用材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN(捩れネマチック)型、STN(超捩れネマチック)型、DS(動的光散乱)型、GH(ゲスト・ホスト)型あるいはFLC(強誘電性液晶)等があ

【化1】



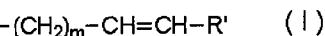
ぞれ独立的に2～4であるところの請求項1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

【請求項4】 一般式(I)において、m=2であり、nが2～4であるところの請求項1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

【請求項5】 一般式(I)において、m=n=2であるところの請求項1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

【請求項6】 一般式(I)

【化2】



マルチプレックス駆動が一般的になり、さらに単純マトリックス方式、最近ではアクティブマトリックス方式が実用化されている。

【0003】 これらの表示方式や駆動方式に応じて、液晶材料としても種々の特性が要求されているが、低駆動電圧、高速応答性は中でも非常に重要な特性である。応答の高速化のためには直接的には(i)粘性を小さくするか、あるいは(ii)弾性定数を大きくすることが必要である。また、液晶表示における閾値電圧(Vth)は式(1)

【0004】

【数1】

$$V_{th} = k \sqrt{K / \Delta \epsilon} \quad (1)$$

【0005】 (式中、kは比例定数を、Kは弾性定数を、 $\Delta \epsilon$ は誘電率異方性を表す。)で表されるが、この式からわかるように閾値電圧を低減するためには弾性定数を小さくするか、あるいは誘電率異方性を大きくする必要がある。このことから、高速応答性と低閾値電圧を両立させるためには、粘度が小さく誘電率異方性の大きい化合物が必要となる。

【0006】 液晶材料の粘性を小さくするためには、液晶組成物中に粘性の小さい液晶性化合物(いわゆる減粘剤)を適量添加することが一般的である。減粘剤としては通常、2環性のn型液晶性化合物(誘電率異方性が負である液晶)が用いられることが多いが、液晶組成物に添加した場合にそのネマチック相上限温度(T_{N-I})をあまり低下させないならば、化合物単独では必ずしもネマチック液晶性を示す必要はない。

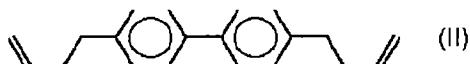
【0007】 応答の高速化には液晶材料の屈折率異方性も重要な物性である。液晶素子応答を高速化するために

が、干渉縞の発生によるセルの色むらを防止するために、セル厚(d (μ m))と屈折率異方性(Δn)の積($\Delta n \cdot d$)がある一定の値(0.5、1.0、1.6、2.2)をとらなければならず、通常は0.5あるいは1.0に設定される。そのため、屈折率異方性の大きいことも重要となる。

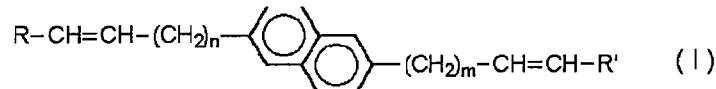
【0008】こうした目的にかなうような、液晶性化合物として本発明者らは、式(I I)

【0009】

【化3】



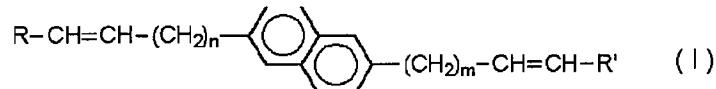
【0010】で表されるジアルケニルビフェニル誘導体を開発し報告している(特開平9-328443号公報参照)。しかし、この(I I)の化合物は高速応答性には優れているものの、閾値電圧を上昇させてしまうという問題点があり、表示品質の向上の要求には応え難くな



【0015】(式中、R及びR'はそれぞれ独立的に水素原子又は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、R及び/又はR'がアルキル基の場合、それに隣接する二重結合はトランス(E)又はシス(Z)配置を表し、m及びnはm≤nであってそれぞれ独立的に2~8の整数を表す。)で表されるジアルケニルナフタレン誘導体。

2. 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子を表すことの上記1記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

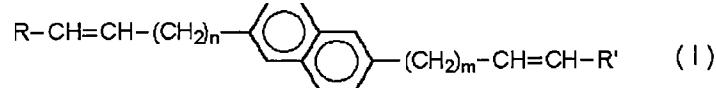
3. 一般式(I)において、m及びnがそれぞれ独立的



【0017】(式中、R及びR'はそれぞれ独立的に水素原子又は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、R及び/又はR'がアルキル基の場合、それに隣接する二重結合はトランス(E)又はシス(Z)配置を表し、m及びnはm≤nであってそれぞれ独立的に2~8の整数を表す。)で表されるジアルケニルナフタレン誘導体を含有する液晶組成物。

7. 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子を表し、m及びnがそれぞれ独立的に2~4を表すところの化合物を含有する上記6記載の液晶組成物。

8. 一般式(I)において、R及びR'が共に水素原子



【0020】で表されるジアルケニルナフタレン誘導体を提供する。式中、R及びR'はそれぞれ独立的に水素

ってきているのが実情である。

【0011】従って、減粘効果に優れ、かつ屈折率異方性の比較的大きい液晶性化合物であって、かつ液晶組成物に添加した場合の閾値電圧を効果的に下げる材料が要求されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、以上の目的に応じるため、低閾値電圧及び減粘効果に優れた液晶性化合物としてジアルケニルナフタレン誘導体を提供し、さらにこれを用いて高速で低電圧駆動可能な液晶組成物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、

1. 一般式(I)

【0014】

【化4】

に2~4であるところの上記1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

4. 一般式(I)において、m=2であり、nが2~4であるところの上記1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

5. 一般式(I)において、m=n=2であるところの上記1又は2記載のジアルケニルナフタレン誘導体。

6. 一般式(I)

【0016】

【化5】

を表し、m=n=2であるところの化合物を含有する上記6記載の液晶組成物。

9. 上記6、7又は8記載の液晶組成物を用いることを特徴とする液晶表示素子。

を前記課題を解決するための手段として見出した。

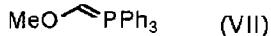
【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の一例について説明する。本発明は、上記課題を解決するために、一般式(I)

【0019】

【化6】

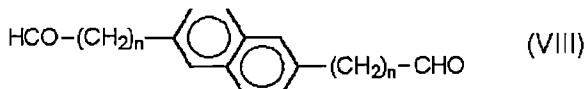
/又はR'がアルキル基の場合、それに隣接する二重結合はトランス(E)又はシス(Z)配置を表すが、好ましくは



【0041】のウィッティヒ反応剤を反応させ、次いで、酸で加水分解する工程をn回繰り返し、一般式(VIII)を得た。

【0042】

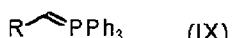
【化16】



【0043】(式中、nは一般式(I)におけると同じ意味を表す。)の化合物を得たのち、これに一般式(X)

【0044】

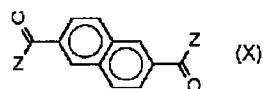
【化17】



【0045】のウィッティヒ反応剤を反応させることによっても得ることができる。また、特に、一般式(I)においてR=R'=Hでありかつm=n=2である場合は、一般式(X)

【0046】

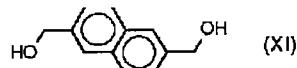
【化18】



【0047】(式中、ZはH、OH、OR⁹あるいはハロゲン原子を表す。ここでR⁹は低級アルキル基を表す。)の化合物をLiAlH₄、NaBH₄等で還元して、式(XI)を得た。

【0048】

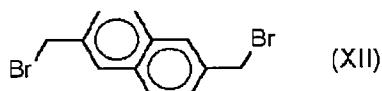
【化19】



【0049】のジオールを得た後、臭化水素酸と反応させて、式(XII)を得た。

【0050】

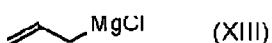
【化20】



【0051】の化合物を得る。次いで、これに式(XIII)

【0052】

【化21】



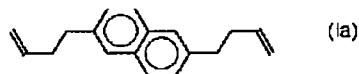
【0053】で表されるアリルグリニヤール反応剤を反応させることによって製造することができる。斯くして

とにより得られる優れた効果は以下の通りである。

【0054】一般式(I)で表される化合物の中で代表的な化合物の一つである(Ia)

【0055】

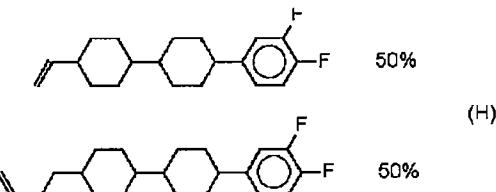
【化22】



【0056】20重量%及びホスト液晶組成物(H)

【0057】

【化23】



【0058】80重量%からなる液晶組成物(M-1)を調製した。ここでホスト液晶(H)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 116.7°C

応答時間(τ_r=τ_d) : 25.3m秒

閾値電圧(V_{th}) : 2.14V

屈折率異方性(Δn) : 0.090

ここで、応答時間は厚さ4.5μmのTNセルに封入した場合に、立ち上がり時間(τ_r)と立ち下がり時間(τ_d)が等しくなる電圧印加時の測定値である。また、測定は20°Cで行った。

【0059】このとき、(M-1)の物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 63.8°C

応答時間(τ_r=τ_d) : 25.0m秒

閾値電圧(V_{th}) : 1.98V

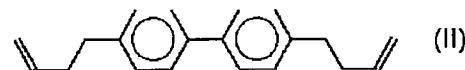
屈折率異方性(Δn) : 0.094

この結果から式(Ia)の化合物をホスト液晶(H)に添加することにより、ホスト液晶(H)に比べて、応答を悪化させることなく閾値電圧を大幅に低減し、屈折率異方性も拡大していることがわかる。

【0060】参考のため、式(Ii)

【0061】

【化24】



【0062】の化合物20重量%及びホスト液晶(H)からなる液晶組成物(MR-1)を調整し、測定を行った結果は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 76.4°C

応答時間(τ_r=τ_d) : 18.0m秒

閾値電圧(V_{th}) : 2.62V

以上から明らかなように、式（I I）の化合物はホスト液晶（H）に添加することにより、応答の改善と屈折率異方性の増大に優れています。一方、本発明に関わる式（I a）の化合物を用いた場合、応答の改善は小さいものの閾値電圧を大幅に改善できることが明らかである。

【0063】従って、本発明の一般式（I）で表される化合物は、他のネマチック液晶化合物との混合物の状態で、T N型あるいはS T N型等の電界効果型表示セル用として、特に低粘性高速応答性の材料として好適に使用することができる。また、一般式（I）の化合物は分子内に強い極性基を持たないので、大きい比抵抗と高い電圧保持率を得ることが容易であり、アクティブマトリックス駆動用液晶材料の構成成分として使用することも可能である。

【0064】本発明はこのように一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種類をその構成成分として含有する液晶組成物をも提供するものである。この組成物中において、一般式（I）の化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、例えば、4-置換安息香酸4-置換フェニル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4-置換フェニル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4-置換フェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4-置換フェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4-置換シクロヘキシル、4,4'-置換ビフェニル、1-(4-置換シクロヘキシル)-4-置換ベンゼン、4,4'-置換ビシクロヘキサン、1-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4-置換ベンゼン、1-(4-置換シクロヘキシル)-2-(4-置換シクロヘキシル)エタン、4,4"-置換ターフェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)-4'-置換ビフェニル、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビフェニル、4-(4-置換フェニル)-4'-置換ビシクロヘキサン、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビフェニル、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビシクロヘキサン、4-(4-置換フェニル)-4'-置換ビシクロヘキサン、1-(4-置換フェニルエチニル)-4-置換ベンゼン、1-(4-置換フェニルエチニル)-4-(4-置換シクロヘキシル)ベンゼン及び上記においてベンゼン環がフッ素置換されている化合物が適している。

(4-置換シクロヘキシル)ベンゼン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン、2-(4'-置換ビフェニル)-5-置換ピリミジン及び上記各化合物においてベンゼン環が側方置換基を有する化合物等を挙げることができる。

【0065】このうちアクティブマトリックス駆動用としては4,4'-置換ビフェニル、1-(4-置換シクロヘキシル)-4-置換ベンゼン、4,4'-置換ビシクロヘキサン、1-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4-置換ベンゼン、1-(4-置換シクロヘキシル)-2-(4-置換シクロヘキシル)エタン、4,4"-置換ターフェニル、4-(4-置換シクロヘキシル)-4'-置換ビフェニル、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビフェニル、4-(4-置換フェニル)-4'-置換ビシクロヘキサン、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビフェニル、4-[2-(4-置換シクロヘキシル)エチル]-4'-置換ビシクロヘキサン、1-(4-置換フェニルエチニル)-4-置換ベンゼン、1-(4-置換フェニルエチニル)-4-(4-置換シクロヘキシル)ベンゼン及び上記においてベンゼン環がフッ素置換されている化合物が適している。

【0066】

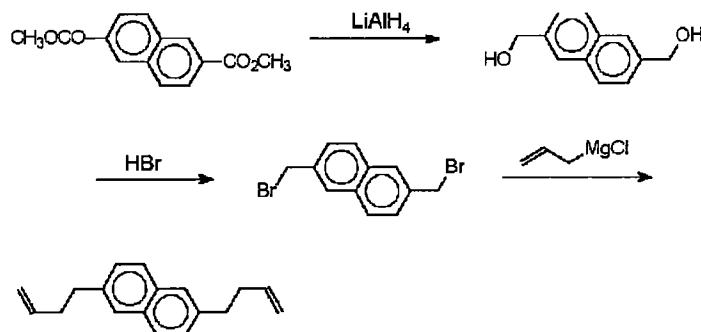
【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0067】化合物の構造は、核磁気共鳴スペクトル（NMR）、質量スペクトル（MS）及び赤外吸収スペクトル（IR）により確認した。NMRにおいて溶媒としてCDCl₃を用い、tは3重線、mは多重線を表す。また、Jはカップリング定数を表す。MSにおけるM⁺は親ピークを表す。また転移温度の測定はホットステージを備えた偏光顕微鏡で行い、Crは結晶相を、Iは等方性液体相を表す。また、組成物の「%」は「重量%」を表す。

(実施例1) 2,6-ビス(3-ブチニル)ナフタレンの合成。

【0068】

【化25】



【0069】2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル50g乾燥させたテトラヒドロフラン(THF)250m1中に懸濁させ、これに氷冷下水素化アルミニウムリチウム9.3gを粉体滴下ロートで滴下した。室温まで昇温後少量の水で残留する水素化物を分解した後、少量の塩酸で塩を沈殿させ上澄みをデカントした。濃縮後、酢酸エチルから再結晶して2,6-ビス(ヒドロキシメチル)ナフタレン28.4gを得た。

【0070】上記で得た2,6-ビス(ヒドロキシメチル)ナフタレン28g(47%)臭化水素酸200m1に懸濁させた。100℃で6時間加熱した後、室温まで冷却し結晶を濾過して2,6-ビス(ブロモメチル)ナフタレン32gを得た。

【0071】次に、上記で得た2,6-ビス(ブロモメチル)ナフタレン32gのTHF160m1溶液に氷冷下2MアリルマグネシウムクロリドTHF溶液153m1を滴下した。同温度で1時間攪拌し、室温まで昇温後、氷水にあけヘキサンで抽出し、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。溶媒を溜去して得られた粗生成物23.4gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製しさらにエタノールから低温で再結晶させて、表記化合物13gを得た。

相転移温度:32℃以下(Cr→I)

MS : 236 (M⁺)

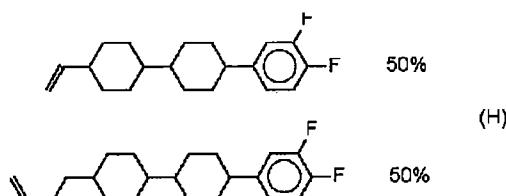
¹H NMR : δ = 2.4 (m, 4H), 2.8 (t, J=5.2Hz, 4H), 4.8~5.2 (m, 4H), 5.6~6.0 (m, 2H), 7.2~7.8 (m, 6H)

(実施例2) 液晶組成物の調製

低粘性で特にアクティブマトリックス駆動用として好適なホスト液晶(H)

【0072】

【化26】



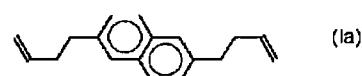
【0073】を調製した。このホスト液晶(H)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 116.7℃

閾値電圧(V_{th}) : 2.14V
 屈折率異方性(Δn) : 0.090
 ここで、応答時間は厚さ4.5μmのTNセルに封入した場合に、立ち上がり時間(τ_r)と立ち下がり時間(τ_d)が等しくなる電圧印加時の測定値である。このホスト液晶(H)80%及び実施例1で得た式(Ia)

【0074】

【化27】



【0075】の化合物20%からなる液晶組成物(M-1)を調製した。このとき、(M-1)の物性値は以下の通りであった。

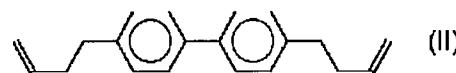
ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 63.8℃
 応答時間($\tau_r = \tau_d$) : 25.0m秒
 閾値電圧(V_{th}) : 1.98V
 屈折率異方性(Δn) : 0.094

このように、ネマチック相上限温度(T_{N-I})は降下しているけれども、応答時間を改善し、閾値電圧は大幅に低減していることがわかる。また、屈折率異方性も増大している。従って、一般式(I)の化合物は低閾値電圧、高速応答性液晶組成物の構成成分として非常に有用であることがわかる。

(参考例1)実施例2において、式(Ia)の化合物に換えて、ビフェニル骨格である式(II)

【0076】

【化28】



【0077】の化合物20%及びホスト液晶(H)80%からなる液晶組成物(MR-1)を調製した。この物性値は以下の通りであった。

ネマチック相上限温度(T_{N-I}) : 76.4℃
 応答時間($\tau_r = \tau_d$) : 18.0m秒
 閾値電圧(V_{th}) : 2.62V
 屈折率異方性(Δn) : 0.113

以上から明らかのように、式(II)の化合物は、本発明の式(Ia)の化合物の場合と比較すると閾値電圧を大幅に上昇させてしまっている。

従来から知られているビフェニル系の減粘性液晶性化合物と比較して、屈折率異方性を上昇させる効果に加えて、閾値電圧低減効果を示すことが理解できる。

【0079】

【発明の効果】本発明により提供される、ジアルケニルナフタレン誘導体は、実施例にも示したように市販の入手容易な化合物から工業的にも容易に製造することができ

きる。得られたジアルケニルナフタレン誘導体を含有する液晶組成物は、従来用いられている同様あるいは類似骨格を有する減粘性液晶性化合物と比較して、その閾値電圧低減効果及び屈折率異方性を増大する効果に優れるため、実用的液晶として特に高速応答を必要とする液晶表示用として極めて有用である。